

2271/66100

JC997 U.S. PRO  
09/981848  
10/16/01

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this office.

Date of Application: October 24, 2000

Application Number: Japanese Patent Application  
No. 2000-324272

Applicant(s): RICOH COMPANY, LTD.

September 6, 2001

Commissioner,  
Patent Office                    Kouzo Oikawa (Seal)

Certificate No. 2001-3082360

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

JCG97 U.S. PTO  
09/981848  
10/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

- This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年10月24日

出願番号  
Application Number:

特願2000-324272

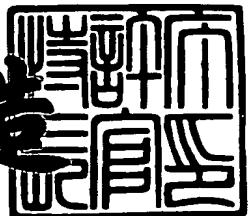
出願人  
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 9月 6日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3082360

【書類名】 特許願

【整理番号】 0002826

【提出日】 平成12年10月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01S 3/18

【発明の名称】 3族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイス

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
株式会社リコー内

【氏名】 皿山 正二

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森3-29-5

【氏名】 島田 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷1-12-4

【氏名】 山根 久典

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代表者】 桜井 正光

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003724

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2000-324272

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 3族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応容器内で、アルカリ金属と少なくとも3族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、3族金属と窒素から構成される3族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法において、

3族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しつゝ3族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、

前記温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させること、  
を特徴とする3族窒化物結晶成長方法。

【請求項2】 成長温度の上昇、低下を複数回行うことの特徴とする請求項1に記載の3族窒化物結晶成長方法。

【請求項3】 少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧を反応容器内に供給していることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の3族窒化物結晶成長方法。

【請求項4】 少なくとも3族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することの特徴とする請求項3に記載の3族窒化物結晶成長方法。

【請求項5】 結晶成長方法を用いて結晶成長を行うことを特徴とする請求項1から4の何れかに記載の3族窒化物結晶の結晶成長装置。

【請求項6】 請求項1から4の結晶成長方法と請求項5の結晶成長装置を用いて結晶成長することの特徴とする3族窒化物結晶。

【請求項7】 請求項6の3族窒化物結晶を用いて作製したことを特徴とする3族窒化物半導体デバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、3族窒化物結晶、その成長方法、成長装置および半導体デバイスに

関し、例えば、光ディスク用青色光源、3族窒化物半導体デバイス等に適用される3族窒化物結晶、、その成長方法、成長装置および半導体デバイスに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

従来、3族(III族)窒化物結晶及びその成長方法は一般に、紫～青～緑色光源として用いられている。現在、紫～青～緑色光源として用いられているInGaAlN系(3族窒化物)デバイスは、その殆どがサファイアあるいはSiC基板上にMO-CVD法(有機金属化学気相成長法)やMBE法(分子線結晶成長法)等を用いた結晶成長により製作されている。

## 【0003】

サファイアやSiCを基板として用いた場合の問題点としては、3族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられる。このためにデバイス特性が悪く、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという欠点につながっている。

## 【0004】

更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題点がある。また、サファイア基板上に作製した3族窒化物半導体デバイスは劈開による、チップ分離が困難であり、レーザダイオード(LD)で必要とされる共振器端面を劈開で得ることが容易ではない。このため、現在はドライエッティングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を $100\mu m$ 以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも従来のLDのような共振器端面とチップ分離を单一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

## 【0005】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上に3族窒化物半導体膜を選

選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。Japanese Journal of Applied Physics Vol.36 (1997) Part 2, No.1 2A, L1568-1571では、図6に示すように、MO-VPE(有機金属気相成長)装置にてサファイア基板上にGaN低温バッファ層とGaN層を順次成長した後に、選択成長用のSiO<sub>2</sub>マスクを形成する。

#### 【0006】

このSiO<sub>2</sub>マスクは、別のCVD(化学気相堆積)装置にてSiO<sub>2</sub>膜を堆積した後に、フォトリソグラフィ、エッチング工程を経て形成される。次に、このSiO<sub>2</sub>マスク上に再度、MO-VPE装置にて20μmの厚さのGaN膜を成長することで、横方向にGaNが選択成長し、選択横方向成長を行わない場合に比較して結晶欠陥を低減させている。更に、その上層に形成されている変調ドープ歪み超格子層(MD-SLS)を導入することで、活性層へ結晶欠陥が延びることを防いでいる。この結果、選択横方向成長及び変調ドープ歪み超格子層を用いない場合に比較して、デバイス寿命を長くすることが可能となっている(第一の従来技術)。

#### 【0007】

この第一の従来技術の場合には、サファイア基板上にGaN膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となっているが、サファイア基板を用いることに依る、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、SiO<sub>2</sub>マスク形成工程を挟んで、MO-VPE装置による結晶成長が2回必要となり、工程が複雑化するという問題が新たに生じる。

#### 【0008】

また、別 の方法として、Applied Physics Letters, Vol.73, No.6, 832-834(1998)では、GaN厚膜基板を応用することが提案されている。これは前述の第一の従来技術での20μmの選択横方向成長後に、H-VPE(ハイドライド気相成長)装置にて200μmのGaN厚膜を成長し、その後この厚膜成長したGaN膜を150μmの厚さになるように、サファイア基板側から研磨することにより、GaN基板を作製する。このGaN基板上にMO-VPE装置を用いて、LDデバイスとして必要な結晶成長を順次行ない、LDデバイスを作製する。この

結果、結晶欠陥の問題に加えて、サファイア基板を用いることによる絶縁性と劈開に関する前述の問題点を解決することが可能となっている（第二の従来技術）。

## 【0009】

これと同様のものとして、特開平11-4048号公報が提案されている。この内容は前述のものと同様である。この特開平11-4048号公報の代表図を図7に示す。

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の第二の従来技術は、第一の従来技術の工程が複雑となる問題以上に更に工程が複雑になっており、そのコスト高が益々問題となってくる。また、この方法で $200\text{ }\mu\text{m}$ ものGaN厚膜を成長する場合には、基板であるサファイアとの格子定数差及び熱膨張係数差に伴う、応力が大きくなり、基板の反りやクラックが生じるという問題が新たに発生する。

## 【0011】

この問題を回避するために、特開平10-256662号公報では厚膜成長する元の基板（この公報ではサファイアとスピネルが最も望ましいと述べている。）の厚さを1mm以上とすることを提案している。この厚さ1mm以上の基板を用いることにより、厚膜のGaN膜を $200\text{ }\mu\text{m}$ 成長しても、基板の反りやクラックが生じないとしている。

## 【0012】

しかし、このように厚い基板は基板自体のコストが高く、また研磨に多くの時間を費やす必要があり、研磨工程のコストアップにつながる。即ち、厚い基板を用いることにより薄い基板を用いる場合に比較して、コストが高くなる。また、厚い基板を用いた場合には、厚膜のGaN膜を成長した後には基板の反りやクラックが生じないが、研磨の工程で応力緩和し、研磨途中で反りやクラックが発生する。このため、厚い基板を用いても容易に、結晶品質の高いGaN基板を大面積化で作成することは出来ない。

## 【0013】

一方、Journal of Crystal Growth, Vol.189/190, 153-158(1998) ではGaNのバルク結晶を成長させ、それをホモエピタキシャル基板として用いることを提案している。これは1400~1700℃の高温、及び数10 kbarもの超高压の窒素圧力中で液体GaNからGaNを結晶成長する手法である（第三の従来技術）。

#### 【0014】

この場合には、このバルク成長したGaN基板を用いて、デバイスに必要な3族窒化物半導体膜を成長することが可能となる。従って、第一及び第二の従来技術のような工程が複雑化することなく、GaN基板を実現できる。しかし、この場合の欠点としては、高温、高圧中での結晶成長が必要となり、それに耐えうる反応容器が極めて高価になるという問題がある。加えて、このような成長方法をもってしても、得られる結晶の大きさが高々1cm程度であり、デバイスを実用化するには小さ過ぎるという問題がある。

#### 【0015】

この高温、高圧中でのGaN結晶成長の問題点を解決する手法として、Chemistry of Materials Vol.9 (1997) 413-416では、Naをフラックスとして用いたGaN結晶成長方法が提案されている。この方法はアジ化ナトリウム(Na<sub>3</sub>N)と金属GaNを原料として、ステンレス製の反応容器（容器内寸法；内径=7.5mm、長さ=100mm）に窒素雰囲気で封入し、その反応容器を600~800℃の温度で24~100時間保持することにより、GaN結晶が成長するものである（第四の従来例）。この従来例の場合には600~800℃と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々100kg/cm<sup>2</sup>程度と第三の従来例に比較して圧力が低い点が特徴である。

#### 【0016】

しかし、この方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。この程度の大きさではデバイスを実用化するには第三の従来例と同様に小さすぎる。

#### 【0017】

これまでに、本出願人は、3族窒化物結晶を大きくすることを提案してきている。しかしながら、結晶成長時の出発となる核発生は自然核発生となっており、

多数の核生じていた。この核発生を抑制する方法として、種結晶を用いることにより、核発生を制御することを提案していた。

#### 【0018】

本発明では、第一や第二の従来技術の問題点である工程が複雑化することなく、第三の従来技術の問題点である高価な反応容器を用いることもなく、かつ第三や第四の従来技術の問題点である結晶の大きさが小さくなることなく、高性能の発光ダイオードやLD等のデバイスを作製するために実用的な大きさの3族窒化物結晶の実現、及びその結晶を成長させる成長装置、成長方法を実現することが目的である。

#### 【0019】

また、これまで本出願人の出願では核発生を制御するために種結晶を用いることを提案していたが、種結晶を用いることで結晶成長装置が複雑となる問題があった。これを解決するために、これまでのフラックス法の簡便な装置系を維持しつつ核発生を低減する方法を実現することも本発明の目的である。

#### 【0020】

##### 【課題を解決するための手段】

かかる目的を達成するため、請求項1記載の発明の3族窒化物結晶の成長方法は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくとも3族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、3族金属と窒素から構成される3族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法であり、3族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しかつ3族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させることを特徴とする。

#### 【0021】

請求項2の発明では、請求項1に記載の3族窒化物結晶成長方法において、成長温度の上昇、低下を複数回行うことを行なうことを特徴とする。

#### 【0022】

請求項3の発明では、請求項1または請求項2に記載の3族窒化物結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧

を反応容器内に供給していることを特徴とする。

【0023】

請求項4の発明では、請求項3に記載の3族窒化物結晶成長方法において、少なくとも3族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することを特徴とする。

【0024】

請求項5の発明の3族窒化物結晶の結晶成長装置では、請求項1から4の何れかに記載の結晶成長方法を用いて、結晶成長を行うことを特徴とする。

【0025】

請求項6の発明の3族窒化物結晶では、請求項1から4の結晶成長方法と請求項5の結晶成長装置を用いて結晶成長することを特徴とする。

【0026】

請求項7の発明の3族窒化物半導体デバイスでは、請求項6の3族窒化物結晶を用いて作製したことを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】

次に添付図面を参照して本発明による3族窒化物結晶及びその成長方法の実施の形態を詳細に説明する。図1から図5を参照すると本発明の3族窒化物結晶及びその成長方法の一実施形態が示されている。

【0028】

(第1の発明の構成・動作)

第1の発明は、反応容器内で、アルカリ金属と少なくとも3族金属を含む物質及び少なくとも窒素を含む物質から、3族金属と窒素から構成される3族窒化物を結晶成長させる結晶成長方法において、3族窒化物結晶が成長する領域の温度を、結晶成長が開始する温度に保持した後に、結晶成長が停止しつゝ3族金属と他の金属が合金を形成する温度以下に低下させ、その温度に保持した後、再度結晶成長が開始する温度に上昇させることを特徴とする3族窒化物結晶成長方法である。

【0029】

反応容器内にはアルカリ金属と少なくとも3族金属を含む物質及び少なくとも

窒素を含む物質がある。これらの物質は外部から供給しても、あるいは最初から反応容器内に存在していてもどちらでも良い。この反応容器には温度制御機能が具備されており、結晶成長可能な温度に上げること、及び結晶成長が停止する温度に下げること及び、それらの温度に任意の時間保持することが可能となっている。

#### 【0030】

このような状態で反応容器の温度を3族窒化物結晶が結晶成長する温度に上げることで、3族窒化物の結晶成長が開始する。3族窒化物の結晶成長が開始し、核発生が始まった後に直ぐに反応容器の温度を結晶成長が停止する温度まで下げることで、核発生は停止する。次に反応容器の温度を再度結晶成長温度が開始する温度まで上げることで、その前に発生した核を種結晶として3族窒化物の結晶成長が進行する。

#### 【0031】

ここで言う窒素原料とは、窒素分子、原子状窒素、あるいは窒素を含む化合物から生成された窒素分子や原子状窒素のことである。本発明で述べる窒素原料に関するものと同じである。

#### 【0032】

##### (第2の発明の構成・動作)

第2の発明は、第1の発明の3族窒化物結晶成長方法において、成長温度の上昇、低下を複数回行うことの特徴とする3族窒化物結晶成長方法である。第2の発明は、第1の発明を複数回繰り返すことで、最終的に核発生した結晶核を種結晶として3族窒化物の結晶成長が進行する。

#### 【0033】

##### (第3の発明の構成・動作)

第3の発明は、第1の発明及び第2の発明の3族窒化物結晶成長方法において、少なくとも窒素を含む物質がガス状のものであり、常時そのガス圧を反応容器内に供給していることを特徴とする3族窒化物結晶成長方法である。

#### 【0034】

第1の発明及び第2の発明及び第3の発明を含む実施例を、図1及び図2を用

いて説明する。図1は、結晶成長装置の断面図である。図2は、反応容器の温度シーケンスを表した図である。

#### 【0035】

反応容器101内には、3族金属としてのGaとフラックスとしてのNaの混合融液102がある。反応容器101には、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が具備されている。窒素原料としては、窒素ガスを用いている。窒素ガスは、窒素供給管104を通して、反応容器101外から反応容器内の空間103に供給することが出来る。この時、窒素圧力を調整するために、圧力調整機構105が備えられている。この圧力調整機構105は、圧力センサー及び圧力調整弁等から構成されている。ここで第3の発明では、常時ガス状の窒素ガスが反応容器に供給可能な状態を作ることが出来ている。

#### 【0036】

このような状況下で、図2に示すように反応容器101の温度を第一の工程で結晶成長が開始する温度T1（例えば750℃）まで昇温する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、3族窒化物であるGaN結晶の核が図1の反応容器内に発生する。次に反応容器101の温度を結晶成長が停止する温度T2（例えば400℃）まで降温する。次に反応容器101の温度を再度結晶成長が開始する温度T1まで昇温し30分間保持した後に再度温度T2まで降温する。この昇温時に再度GaN結晶の核が発生する。

#### 【0037】

その後、反応容器101の温度をT1まで昇温し、必要な結晶寸法が得られる時間までその温度で保持する。この時、最初の二回の昇温時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、GaN結晶が大きくなり、図1で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液102と反応容器内の空間103との間の気液界面付近にGaN結晶107や108が成長する。

#### 【0038】

ここで、核発生のための昇温と降温を行った場合と、従来例のように行わなかった場合を実験的に比較したところ、行った場合の方が核発生は大幅に抑制できた。その結果、結晶形状を大きくすることが可能となり、より実用性の高いGa

N結晶を得ることができた。

【0039】

本実施例では、核発生ための反応容器の温度上昇、下降を2回繰り返しているが、1回でも効果はある。複数回することで、優先的な結晶核を発生することが可能となる。尚、この時の窒素圧力は50気圧であり、第2の従来技術である超高压法での圧力と比較して大幅に低い。

【0040】

(第4の発明の構成・動作)

第4の発明は、第3の発明の3族窒化物結晶成長方法において、少なくとも3族金属を含む物質を温度低下時に追加供給することを特徴とする3族窒化物結晶成長方法である。

【0041】

第4の実施例を、図3と図4を用いて説明する。図3は本発明の結晶成長装置の断面図であり、図4は本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【0042】

図3は、図1の実施例に対して3族金属を追加供給する機能を付加したものである。図1と異なる3族金属を追加供給する箇所のみを説明する。

【0043】

3族金属として金属Gaを用いており、この金属Gaを追加供給するために3族金属供給管310が具備されている。3族金属供給管310の先端には、追加供給用の金属Ga309が保持されている。この3族金属供給管310の最先端311は、穴が開いている。3族金属供給管310の反対側は、反応容器外に出しており、この側から窒素圧力をかけることで、金属Ga309を3族金属供給管310の最先端311を通じて、混合融液302に供給することができる。

【0044】

このような状況下で、図4に示すように反応容器101の温度を第一の工程で結晶成長が開始する温度T1（例えば750℃）まで昇温する。この状態である一定時間（例えば30分間）保持することで、3族窒化物であるGaN結晶の核が図3の反応容器内に発生する。次に反応容器101の温度を結晶成長が停止す

る温度T<sub>2</sub>（例えば400℃）まで降温する。その後、反応容器101の温度をT<sub>1</sub>まで昇温し、ある結晶寸法が得られる時間までその温度で保持する。この時、最初の昇温時に発生した核を中心に結晶成長が進行し、GaN結晶が大きくなり、図3で示す反応容器内壁や、GaとNaの混合融液302と反応容器内の空間303との間の気液界面付近にGaN結晶307やGaN結晶308が成長する。

## 【0045】

前述したように窒素原料である窒素ガスは、外部から常に一定圧力で供給することが可能であり、窒素が枯渇することはない。一方、3族金属原料であるGaは、ある程度GaN結晶が成長すると枯渋したり、あるいは枯渋まで至らなくともフラックスであるNaとの比が異なってくる。そのために、成長パラメータが徐々に変動してしまい、結晶品質が異なり安定的な結晶成長を持続することが困難となる。

## 【0046】

そこで、ある程度結晶成長が進行した後に、結晶成長が停止する温度まで反応容器の温度を降温し、図6に示すようにGa金属を追加供給することで、3族金属とNaフラックスの量比を制御することが可能となる。この結果、安定的なGaN結晶の結晶成長が可能となり、欠陥の少ない高品質な結晶を得ることが可能となる。

## 【0047】

## (第5の発明の構成・動作)

第5の発明は、第1～第4の発明の結晶成長方法を用いて結晶成長を行う3族窒化物結晶の結晶成長装置である。

## 【0048】

## (第6の発明の構成・動作)

第6の発明は、第1～第4の発明の結晶成長方法と第5の発明の結晶成長装置を用いて結晶成長する3族窒化物結晶である。

## 【0049】

## (第7の発明の構成・動作)

第7の発明は、第6の発明の3族窒化物結晶を用いて作製した3族窒化物半導体デバイスである。

## 【0050】

本発明の実施例を図5に示す。図5は、本発明の3族窒化物半導体デバイスの応用例である半導体レーザを斜視図である。第8の発明の3族窒化物結晶を用いて作製したn型GaN基板501上に、順次n型AlGaNクラッド層502、n型GaNガイド層503、InGaNMQW（多重量子井戸）活性層504、p型GaNガイド層505、p型AlGaNクラッド層506、p型GaNコンタクト層507が結晶成長されている。この結晶成長方法としては、MO-VPE（有機金属気相成長）法やMBE（分子線エピタキシー）法等の薄膜結晶成長方法を用いる。そのGaN、AlGaN、InGaNの積層膜にリッジ構造を形成し、SiO<sub>2</sub>絶縁膜508をコンタクト領域のみ穴開けした状態で形成し、上部及び下部に各々p側オーム電極Al/Ni509及びn側オーム電極Al/Ti510を形成している。

## 【0051】

この半導体レーザの、p側オーム電極Al/Ni509及びn側オーム電極Al/Ti510から電流を注入することで、レーザ発振し、図の矢印方向にレーザ光が出射される。

## 【0052】

この半導体レーザは、本発明のGaN結晶を基板として用いているため、半導体レーザデバイス中の結晶欠陥が少なく、大出力動作かつ長寿命のもとのなっている。また、GaN基板は、n型であることから基板に直接電極を形成することが出来、第一の従来技術（図6）のようにp側とn側の2つの電極を表面からのみ取り出すことが必要なく、低コスト化を図ることが可能となる。更に、光出射端面を劈開で形成することが可能となり、チップの分離と併せて、低コストで高品質なデバイスを実現することが出来る。

## 【0053】

## 【発明の効果】

本発明の全てに共通する作用効果としては、3族窒化物の薄膜結晶成長用の基

板となる3族窒化物結晶が、本結晶成長装置を用いることで得られる。その結果、第一あるいは第二の従来技術で記述したような、複雑な工程を必要とせず、低成本で高品質な3族窒化物結晶及び、それを用いたデバイスを実現することが可能となる。

#### 【0054】

更に、1000°C以下と成長温度が低く、100 kg/cm<sup>2</sup>G程度と圧力も低い条件下で3族窒化物の結晶成長が可能となる。このことから、第三の従来技術のように超高压、超高温に耐えうる高価な反応容器を用いる必要がない。その結果、低成本での3族窒化物結晶及びそれを用いたデバイスを実現することが可能となる。

#### 【0055】

また、結晶成長が開始した後に反応容器の温度を降温することで、3族窒化物結晶の結晶核を成長することが可能となる。その後再度温度を昇温することで、その結晶核が核となり3族窒化物が結晶成長する。温度の昇温と降温を繰り返さない場合に比較して、結晶核の発生を抑制することが可能となり、原料をより効率的に大きな3族窒化物結晶の成長に供給することが可能となる。その結果、3族窒化物結晶を実用的な大きさのにすることが、低成本で可能となる。また、外部より結晶核を種結晶として位置制御する所謂Seed growthに比較しても、装置構成を複雑にすることなく、低成本化に向いている。

#### 【0056】

請求項2では、上記作用効果に加えて、複数回の温度の昇温、降温を繰り返すことで、より優先的な結晶核を選択的に発生することが可能となり、核発生の抑制が効果的になる。その結果、より大きな3族窒化物結晶を成長することが可能となる。

#### 【0057】

請求項3では、上記作用効果に加えて、窒素原料としてガス状の物質を常時反応容器内に供給することで、反応容器内の3族金属とアルカリ金属の混合融液と窒素原料から3族窒化物結晶が成長する反応を、温度の変動のみで制御することが可能となる。その結果、結晶成長の成長パラメータの変動を抑制することが出

来、かつ窒素原料を常時供給状態とすることで、窒素欠損の少ない結晶品質の高い3族窒化物結晶を成長することが出来る。

## 【0058】

請求項4では、上記作用効果に加えて、3族原料を追加供給することが可能となる。その結果、3族原料の枯渇による、結晶成長反応の停止を防止することが出来る。また、3族原料と5族原料、あるいはフラックスとなるアルカリ金属との量比の大きな変動を抑制することが出来る。その結果、結晶品質を安定的に一定にしたまま結晶成長をすることが可能となり、高品質な3族窒化物結晶を成長することが可能となる。

## 【0059】

更に、3族原料を追加するタイミングが、3族窒化物結晶が成長停止している時であることで、成長に及ぼす温度変動、原料量比変動等の成長パラメータの変動を抑制することが出来る。このことからも、高品質な3族窒化物結晶の成長に寄与できる。

## 【0060】

請求項5では、上記作用効果に加えて、上述したような特徴を有する3族窒化物結晶を結晶成長させる装置が低成本で実現できることが挙げられる。

## 【0061】

請求項6の作用効果としては、請求項1から請求項4の結晶成長方法と第5の発明の結晶成長装置を用いて結晶成長することで、結晶品質の高い、デバイスを作製するとか可能な程度大きい3族窒化物結晶を、低成本で実現することが可能となることが挙げられる。

## 【0062】

請求項7の作用効果としては、請求項6の3族窒化物結晶を用いて3族窒化物半導体デバイスを作製することで、高性能なデバイスを低成本で実現できることが挙げられる。この3族窒化物結晶は、前述しているように、結晶欠陥の少ない高品質な結晶である。この3族窒化物結晶を用いて、デバイスを作製あるいは基板として用いて、薄膜成長からデバイス作製を行うことで、高性能なデバイスが実現できる。ここで言う高性能とは、例えば半導体レーザや発光ダイオードの

場合には従来実現できていない高出力かつ長寿命なものであり、電子デバイスの場合には低消費電力、低雑音、高速動作、高温動作可能なものであり、受光デバイスとしては低雑音、長寿命等のものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の結晶成長装置の実施形態を示す断面図である。

【図2】

本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【図3】

本発明の結晶成長装置の断面図である。

【図4】

本発明の反応容器の温度シーケンスを表した図である。

【図5】

本発明の3族窒化物半導体デバイスの応用例である半導体レーザを斜視図である。

【図6】

第1の従来技術を説明するための図である。

【図7】

第2の従来技術を説明するための図である。

【符号の説明】

101 反応容器

102 Naの混合融液

103 反応容器内の空間

104 窒素供給管

105 圧力調整機構

106 加熱装置

107 GaN結晶

302 混合融液

303 GaとNaの混合融液 302と反応容器内の空間

307、308 GaN結晶

309 金属Ga

310 3族金属供給管

311 3族金属供給管310の最先端

501 n型GaN基板

502 n型AlGaNクラッド層

503 n型GaNガイド層

504 InGaNMQW(多重量子井戸)活性層

505 p型GaNガイド層

506 p型AlGaNクラッド層

507 p型GaNコンタクト層

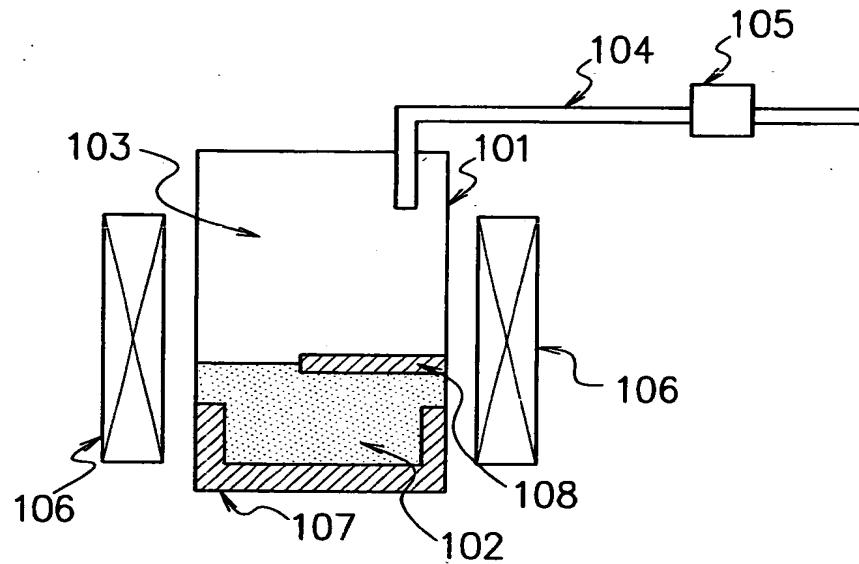
508 SiO<sub>2</sub>絶縁膜

509 p側オームик電極Al/Ni

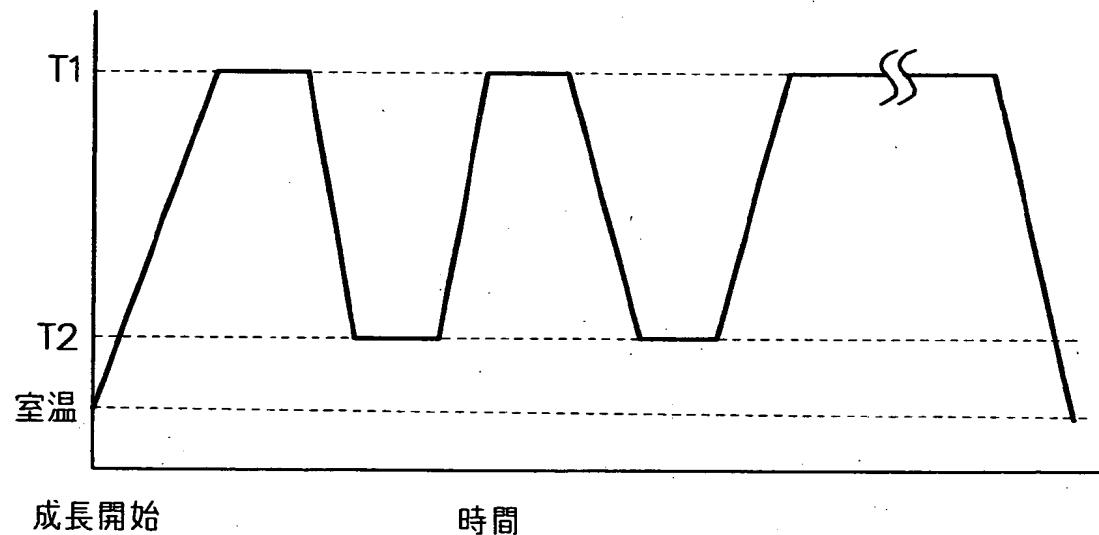
510 n側オームик電極Al/Ti

【書類名】 図面

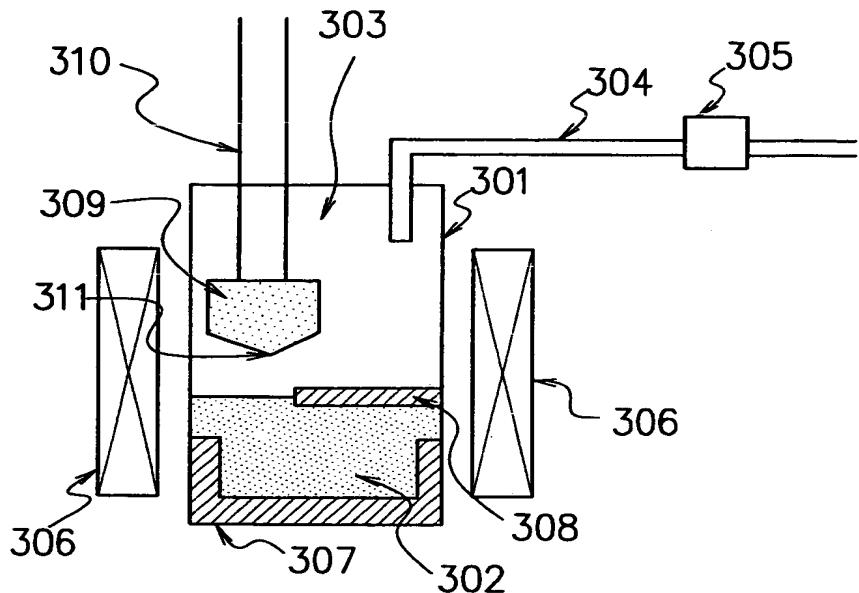
【図1】



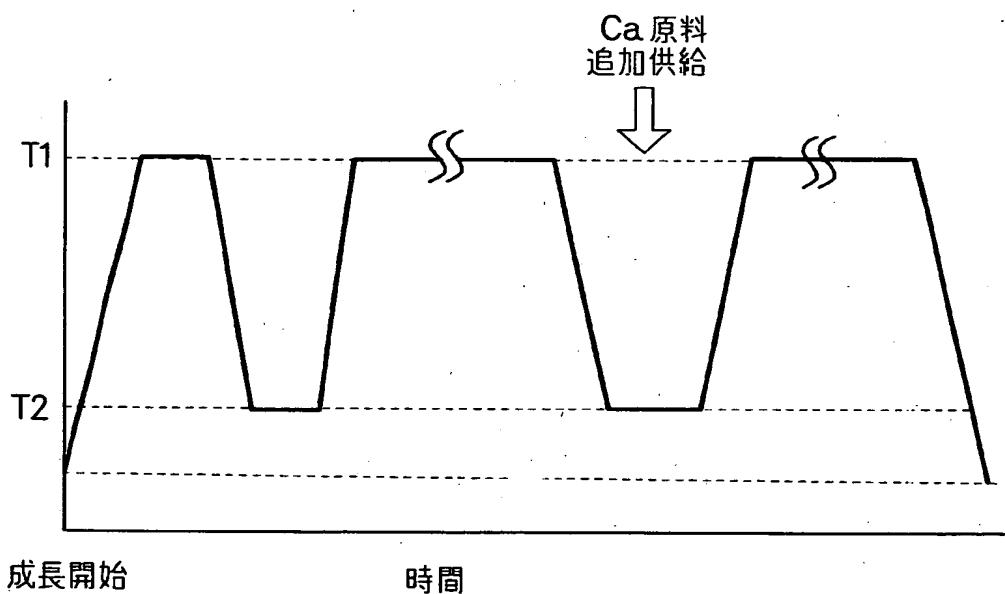
【図2】



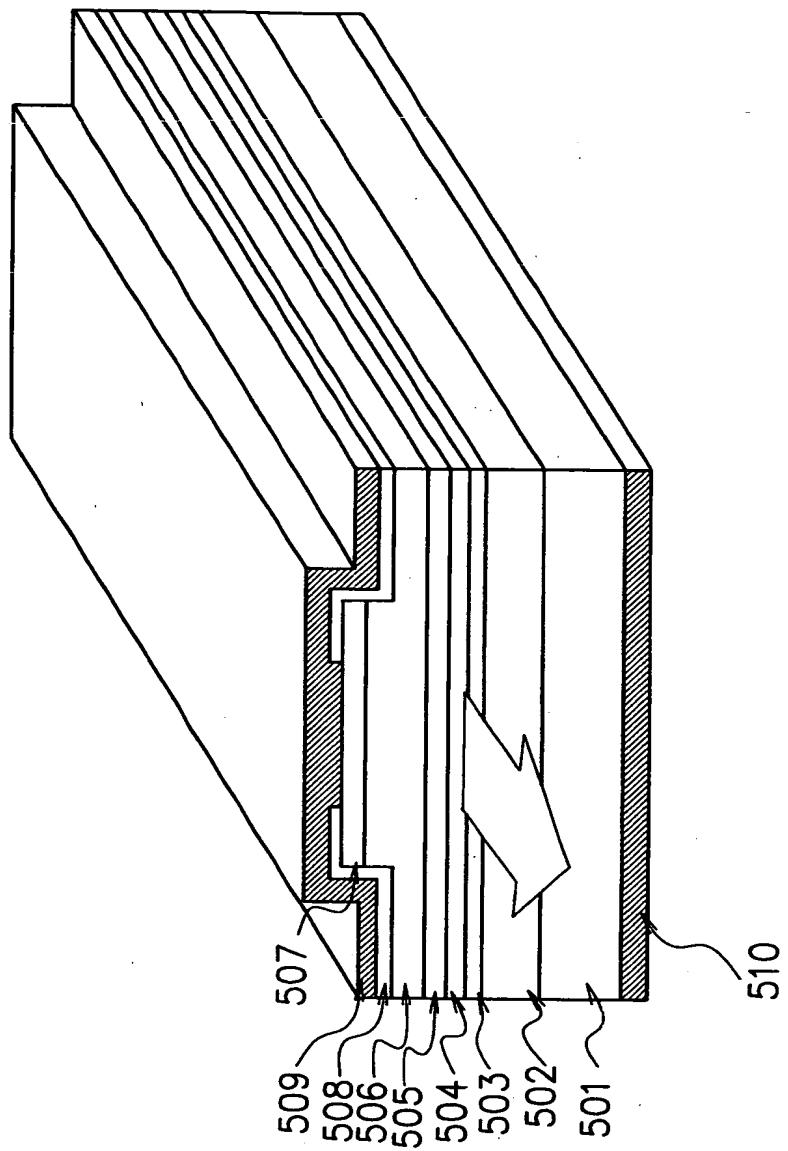
【図3】



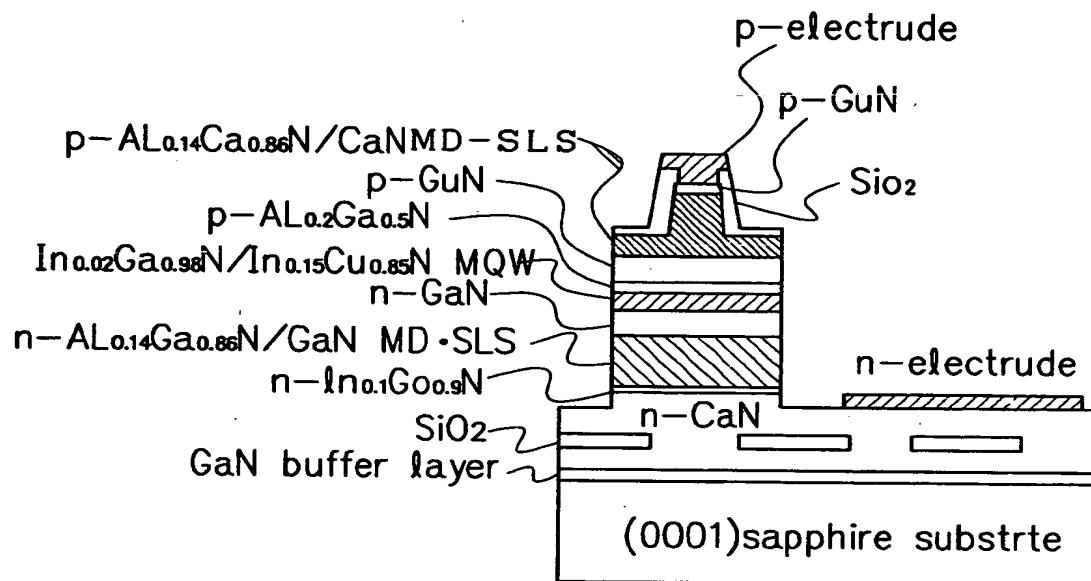
【図4】



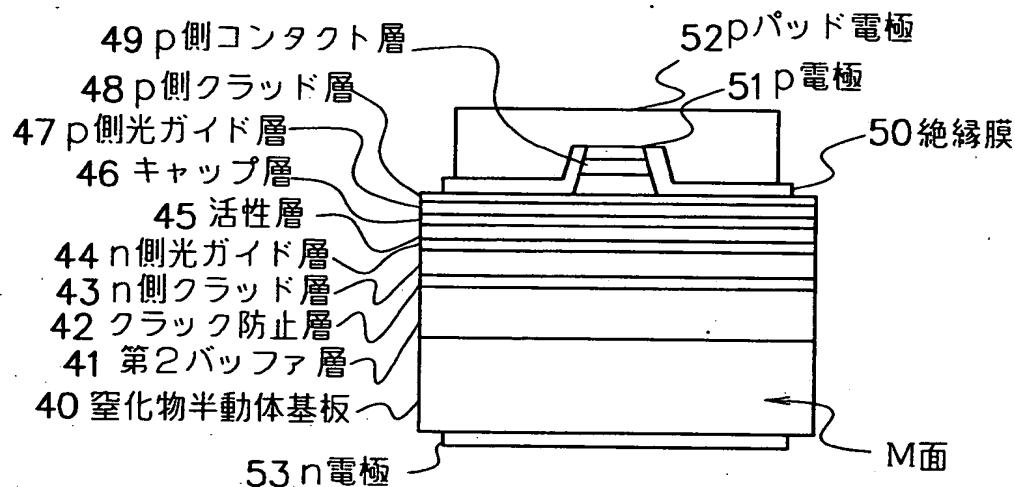
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 より効率的な3族窒化物結晶及びその成長方法を得る。

【解決手段】 反応容器101内には、3族金属としてのGaとフラックスとしてのNaの混合融液102があり、結晶成長可能な温度に制御できるように加熱装置106が具備され、窒素原料としては窒素ガスを用いている。窒素ガスは窒素供給管104を通して、反応容器101外から反応容器内の空間103に供給することができ、この時、窒素圧力を調整するために、圧力調整機構105が備えられている。3族窒化物の薄膜結晶成長用の基板となる3族窒化物結晶が、本結晶成長装置を用いることで得られる。その結果、従来技術の複雑な工程を必要とせず、低成本で高品質な3族窒化物結晶及び、それを用いたデバイスを実現することが可能となる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

氏 名 株式会社リコー